

PRODUCTION OF ORGANOSILICON POLYMER

Patent number: JP7082379
Publication date: 1995-03-28
Inventor: KOBAYASHI HIDEKI
Applicant: DOW CORNING TORAY SILICONE
Classification:
- **international:** C08G77/50; C08G81/00
- **european:**
Application number: JP19930302351 19931108
Priority number(s): JP19930201149 19930721; JP19930302351 19931108

Report a data error here

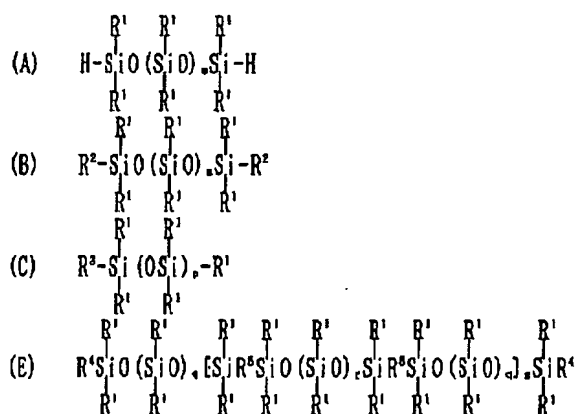
Abstract of JP7082379

PURPOSE:To obtain an organosilicon polymer in a high yield without being accompanied by depolymn. by subjecting two specific diorganosiloxanes to addition polymn. in the presence of a hydrosilylation catalyst. **CONSTITUTION:**Two diorganosiloxanes of formulas I and II and if necessary a silane or siloxane of formula III are subjected to addition polymn. in the presence of a hydrosilylation catalyst to give an organosilicon polymer of formula IV. In those formulas, R<1> is a 1-10C monovalent hydrocarbon group contg. no aliph. unsatd. bond; m>=0; R<2> is 2-10C alkenyl; n>=0; R<3> is H or 2-10C alkenyl; p>=0; R<4> is H, a 1-10C monovalent hydrocarbon group contg. no aliph. unsatd. bond, or 2-10C alkenyl; q>=0; r>=0; and s>=1.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

THIS PAGE BLANK (USPTO)

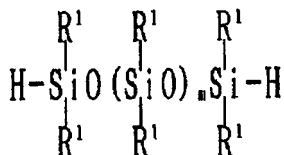
(11)特許出願公開番号



【特許請求の範囲】

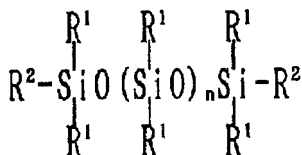
【請求項1】 (A)一般式：

【化1】

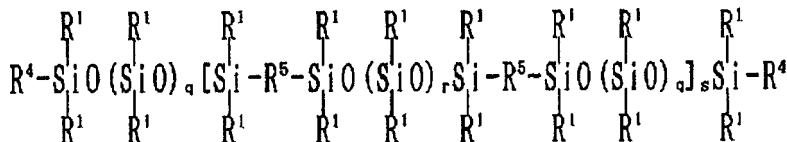


(式中、R¹は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1～10の一価炭化水素基であり、nは0以上の数である。) で表されるジオルガノシロキサン、(B)一般式：

【化2】



(式中、R¹は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1～*



(式中、R¹は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1～10の一価炭化水素基であり、R⁴は水素原子、脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1～10の一価炭化水素基または炭素数2～10のアルケニル基であり、R⁵は炭素数2～10のアルキレン基であり、qは0以上の数であり、rは0以上の数であり、sは1以上の数である。) で表される有機ケイ素重合体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

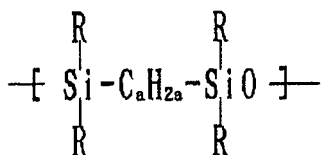
【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は有機ケイ素重合体の製造方法に関し、詳しくは、解重合を伴わないで、収率よく、シラルキレンシロキサン単位を有する有機ケイ素重合体を製造する方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般式：

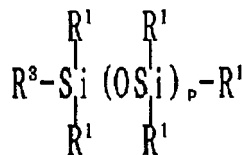
【化5】



(式中、Rは一価炭化水素基であり、aは正の整数である。) で表されるシラルキレンシロキサン単位を有する有機ケイ素重合体は、一般のジオルガノポリシロキサンに比べて、酸、アルカリ等のイオン性物質による分子鎖の切断が生じにくいと、特殊な分野での利用が検討されている。このような有機ケイ素重合体を製造する方法としては、例えば、環状シラルキレンシロキサンを

* 10の一価炭化水素基であり、R²は炭素数2～10のアルケニル基であり、nは0以上の数である。) で表されるジオルガノシロキサンおよび必要に応じて(C)一般式：

【化3】



(式中、R¹は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1～10の一価炭化水素基であり、R³は水素原子または炭素数2～10のアルケニル基であり、pは0以上の数である。) で表されるシランもしくはシロキサンを、(D)ヒドロシリル化反応用触媒の存在下で付加重合することを特徴とする、一般式：

【化4】

開環重合する方法が挙げられる (Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, No.4, 739-744, April, 1971、特開平4-65428号公報および特開平4-65429号公報参照)。

【0003】 しかし、Izvestiya Akademii Nauk SSSR、特開平4-65428号および特開平4-65429号に提案された有機ケイ素重合体の製造方法では、予め2, 2, 6, 6-テトラメチル-1-オキサ-2, 6-ジシラシクロヘキサン等の環状シラルキレンシロキサンを調製することが必要であり、この環状シラルキレンシロキサンを調製することが困難であるという問題があった。また、Izvestiya Akademii Nauk SSSRで報告されているように、この開環重合において、得られた有機ケイ素重合体の一部が解重合して、有機ケイ素重合体の収率が低下するという問題があった。

【0004】

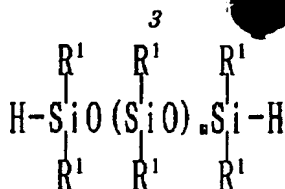
【発明が解決しようとする課題】 本発明者は上記課題を解決するため鋭意検討した結果、本発明に到達した。

【0005】 すなわち、本発明の目的は、解重合を伴わないで、収率よく、シラルキレンシロキサン単位を有する有機ケイ素重合体を製造する方法を提供することにある。

【0006】

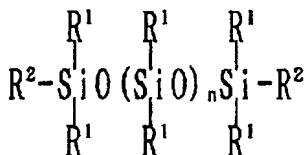
【課題を解決するための手段およびその作用】 本発明は、(A)一般式：

【化6】

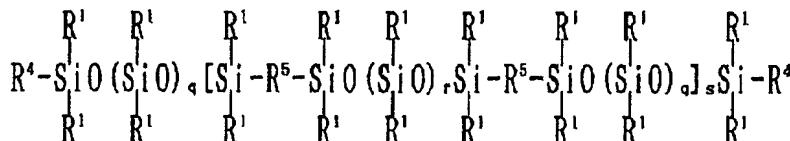


(式中、 R^1 は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1～10の一価炭化水素基であり、 n は0以上の数である。)で表されるジオルガノシロキサン、(B)一般式:

【化7】



(式中、 R^1 は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1～10の一価炭化水素基であり、 R^2 は炭素数2～10の*

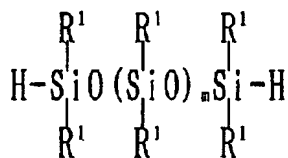


(式中、 R^1 は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1～10の一価炭化水素基であり、 R^4 は水素原子、脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1～10の一価炭化水素基または炭素数2～10のアルケニル基であり、 R^5 は炭素数2～10のアルケレン基であり、 q は0以上の数であり、 r は0以上の数であり、 s は1以上の数である。)で表される有機ケイ素重合体の製造方法に関する。

【0007】本発明の製造方法について詳細に説明する。

【0008】(A)成分のジオルガノシロキサンは、一般式:

【化10】



で表される。上式中、 R^1 は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1～10の一価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基;フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基;ベンジル基、フェネチル基等のアラール基が例示され、好ましくはメチル基、フェニル基である。また、上式中、 m は0以上の数である。

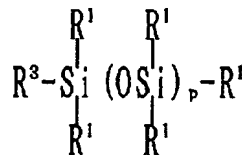
【0009】このような(A)成分として具体的には、次のようなジオルガノシロキサンが例示される。

【0010】

【化11】

*アルケニル基であり、 n は0以上の数である。)で表されるジオルガノシロキサンおよび必要に応じて(C)一般式:

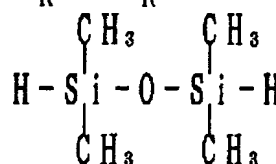
【化8】



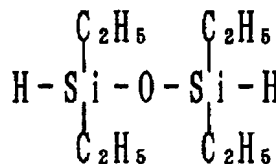
10 (式中、 R^1 は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1～10の一価炭化水素基であり、 R^3 は水素原子または炭素数2～10のアルケレン基であり、 p は0以上の数である。)で表されるシランもしくはシロキサンを、(D)ヒドロシリル化反应用触媒の存在下で付加重合すること

を特徴とする、一般式:

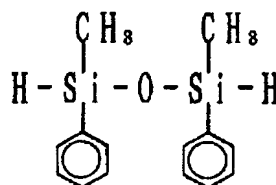
【化9】



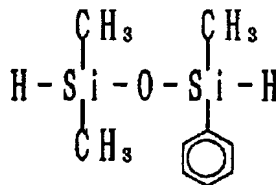
【化12】



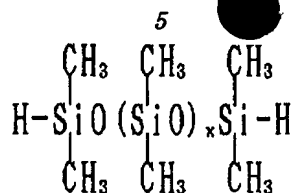
【化13】



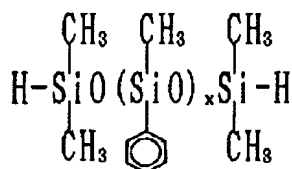
【化14】



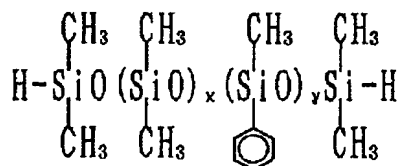
【化15】



【化16】



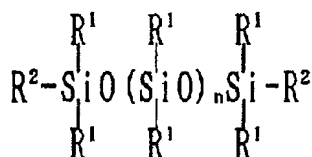
【化17】



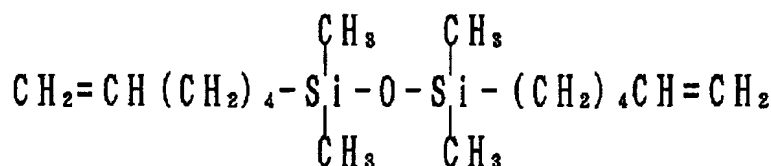
(式中、xは1以上の数であり、yは1以上の数である。)

【0011】(B)成分のジオルガノシロキサンは、一般式：

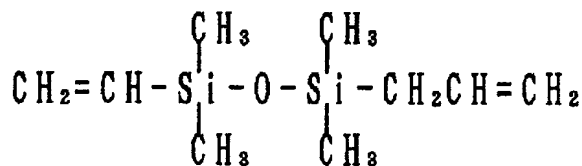
【化18】



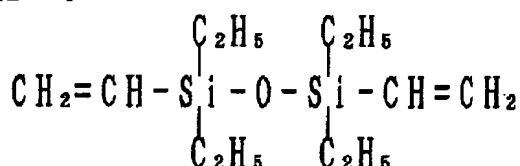
【化21】



【化22】



【化23】

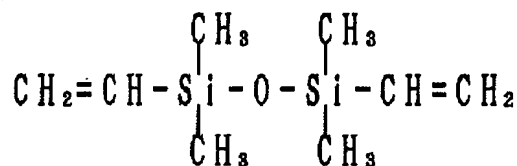


*で表される。上式中、R¹は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1~10の一価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基が例示され、好ましくはメチル基、フェニル基である。また、R²は炭素数2~10のアルケニル基であり、具体的には、ビニル基、アリル基、プテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基が例示され、好ましくはビニル基、アリル基である。また、上式中、nは0以上の数である。

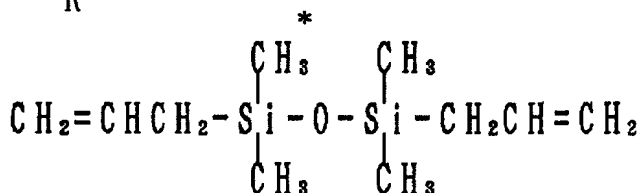
【0012】このような(B)成分として具体的には、次のようなジオルガノシロキサンが例示される。

【0013】

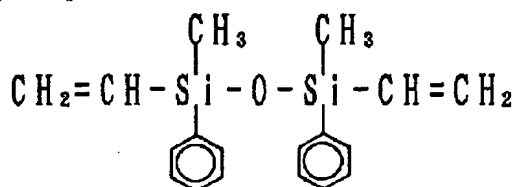
【化19】



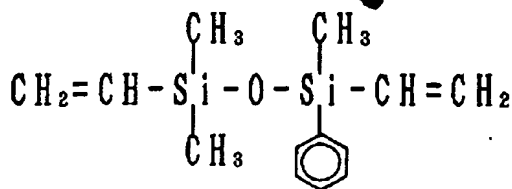
【化20】



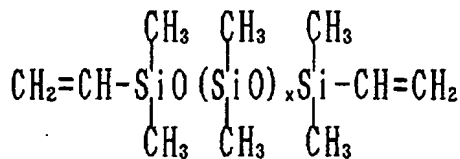
【化24】



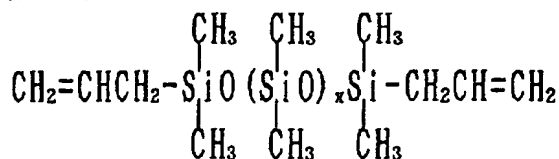
【化25】



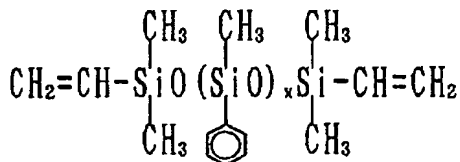
【化26】



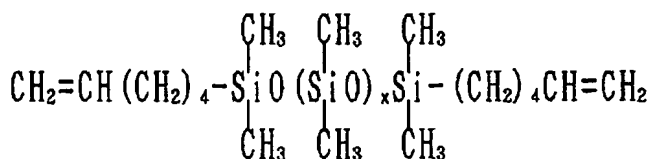
【化28】



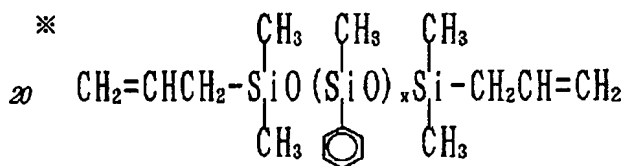
【化29】



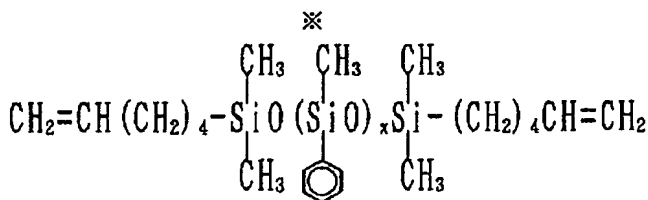
【化30】



※



【化31】

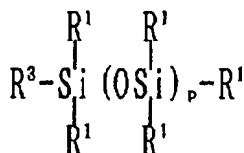


(式中、xは1以上の数であり、yは1以上の数である。)

【0014】本発明の製造方法において、(B)成分の添加量は特に限定されず、例えば、(A)成分のモル数と(B)成分のモル数の比が0.5:1.0~1.5:1.0の範囲であることが好ましく、また比較的高分子量の有機ケイ素重合体を調製するためには、(A)成分と(B)成分が等モルであることが好ましい。

【0015】また、本発明の製造方法では、必要に応じて、一般式：

【化32】



で表されるシランもしくはシロキサンを配合することができる。本発明の製造方法において、(C)成分のシランもしくはシロキサンは、得られる有機ケイ素重合体の末端封止剤として作用し、得られる有機ケイ素重合体の重合度を調節することができる。上式中、R¹は脂肪族不

30 飽和結合を有しない炭素数1~10の一価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基が例示され、好ましくはメチル基、フェニル基である。また、R³は水素原子または炭素数2~10のアルケニル基であり、R³のアルケニル基として具体的には、ビニル基、アリル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基が例示され、好ましくはビニル基、アリル基である。また、上式中、pは0以上の数であり、pが0の場合には、(C)成分はシランであり、また、pが1以上の数である場合には、(C)成分はシロキサンである。

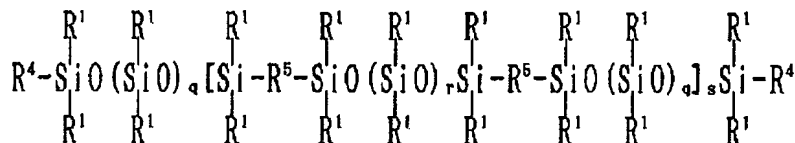
40 【0016】このような(C)成分のシランもしくはシロキサンとしては、トリメチルビニルシラン、トリエチルビニルシラン、トリメチルアリルシラン、トリエチルアリルシラン、トリフェニルビニルシラン等のシラン；ビニルペンタメチルジシロキサン、アリルペンタメチルジシロキサン、一方の分子鎖末端がトリメチルシロキシ基

で封鎖され、もう一方の分子鎖末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたジメチルポリシロキサン、一方の分子鎖末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され、もう一方の分子鎖末端がメチルフェニルポリシロキサン、一方の分子鎖末端がトリメチルシロキシ基で封鎖され、もう一方の分子鎖末端がジメチルビニルシロキシ基で封鎖されたジメチルシロキサン・メチルフェニルシロキサン共重合体等のシロキサンがが例示される。

【0017】本発明の製造方法において、(C)成分の添加量は特に限定されず、比較的高分子量の有機ケイ素重合体を調節するためには、(A)成分または(B)成分に対して極少量使用することが好ましい。

【0018】(D)ヒドロシリル化反応用触媒は、(A)成分中のケイ素原子結合水素原子と(B)成分中のアルケニル基との付加反応を促進し、シラルキレンシロキサン単位を有する有機ケイ素重合体への付加重合を促進するための触媒である。このような(D)成分としては特に限定されず、例えば、白金系触媒、ロジウム系触媒、パラジウム系触媒、有機過酸化物が挙げられ、付加重合を著しく促進することから白金系触媒であることが好ましい。白金系触媒として具体的には、白金黒、白金担持シリカ、白金担持活性炭、塩化白金酸、塩化白金酸のアルコール溶液、白金とビニルシロキサンとの錯体、白金とオレフィンとの錯体が例示される。また、本発明の製造方法において、(D)成分の添加量は触媒量であり、特に限定されないが、好ましくは(A)成分と(B)成分の合計量100万重量部に対して0.1～500重量部の範囲である。

【0019】本発明の製造方法では、(A)成分、(B)成分*



で表される。上式中、 R^1 は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1～10の一価炭化水素基であり、具体的には、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基等のアルキル基；フェニル基、トリル基、キシリル基等のアリール基；ベンジル基、フェネチル基等のアラルキル基が例示され、好ましくはメチル基、フェニル基である。また、上式中、 R^4 は水素原子、脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1～10の一価炭化水素基または炭素数2～10のアルケニル基である。 R^4 の脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1～10の一価炭化水素基として具体的には、前記 R^1 と同様の基が例示される。また、 R^4 のアルケニル基として具体的には、ビニル基、アリル基、プテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基が例示され、好ましくはビニル基、アリル基である。また、上式中、 R^5 は炭素数2～10のアルキレ

*および必要に応じて(C)成分を(D)成分の存在下で付加重合することを特徴とする。本発明の製造方法において、(A)～(D)成分を添加する順序は任意であり、例えば、(B)成分と(C)成分の系に、この系を室温から加熱条件下で攪拌しながら、(A)成分を添加する方法、(A)成分と(B)成分の系に、この系を室温から加熱条件下で攪拌しながら、(C)成分を添加する方法が挙げられる。

【0020】また、本発明の製造方法において、本発明の目的を損なわない限り、有機溶媒を使用することができる。本発明の製造方法においては、有機溶媒を使用することにより、高分子量の有機ケイ素重合体を得ることができる。このような有機溶媒として具体的には、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素系溶媒；ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素系溶媒；シクロヘキサン、シクロヘプタン等の脂環式炭化水素系溶媒；トリフルオロメチルベンゼン、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼン、メチルペンタフルオロベンゼン等の含フッ素原子芳香族炭化水素系溶媒が例示される。

【0021】また、本発明の製造条件は特に限定されず、常圧で付加重合を行う場合、その反応温度は室温から(A)成分もしくは(B)成分の沸点もしくは使用する有機溶媒の沸点までであり、また、(A)成分、(B)成分、(C)成分および使用する有機溶媒の沸点以上で反応を行う場合には、加圧下で付加重合を行う必要がある。また、反応時間は特に限定されず、反応温度により変化する。

【0022】このようにして得られた有機ケイ素重合体は、一般式：

【化33】

ン基であり、具体的には、エチレン基、プロピレン基、メチルエチレン基、ペンチレン基、ヘキセニレン基、ヘプテニレン基、オクテニレン基、ノネニレン基、デセニレン基が例示され、好ましくはエチレン基、プロピレン基である。また、上式中、 q は0以上の数であり、 r は0以上の数であり、 s は1以上の数である。本発明の製造方法において、(A)成分を(B)成分に対して過剰に添加した場合には、得られた有機ケイ素重合体の分子鎖末端はケイ素原子結合水素原子となり、また(B)成分を(A)成分に対して過剰に添加した場合には、得られた有機ケイ素重合体の分子鎖末端は炭素数2～10のアルケニル基となる。さらに、本発明の製造方法において、(C)成分を添加した場合には、得られる有機ケイ素重合体の分子鎖末端は脂肪族不飽和結合を有しない炭素数1～10の一価炭化水素基となる。

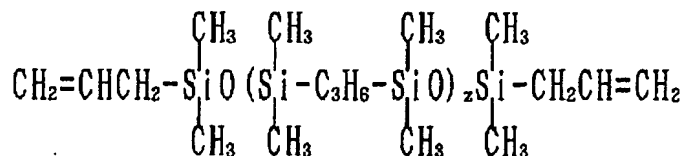
【0023】このような有機ケイ素重合体は、室温で粘性のある液体であり、また表面張力が低く、また酸、ア

ルカリ等のイオン性物質による分子鎖の切断が生じにくいので、オイルとしての用途の他、有機過酸化硬化型シリコーンゴム組成物や付加反応硬化型シリコーンゴム組成物や縮合反応硬化型シリコーンゴム組成物の主材として利用することができる。また、分子鎖末端がケイ素原子結合水素原子である有機ケイ素重合体は、有機官能性基を有するアルケンと付加反応させることにより、分子鎖末端に有機官能性基を有する有機ケイ素重合体を調製するための原料として使用でき、また分子鎖末端にアルケニル基を有する有機ケイ素重合体は、有機官能性基を有するハイドロゲンシランと付加反応させることにより、分子鎖末端に有機官能性基を有する有機ケイ素重合体を調製するための原料として使用できる。

【0024】

【実施例】本発明の有機ケイ素重合体の製造方法を実施例により詳細に説明する。なお、実施例中、粘度の値は25℃において測定した値である。

【0025】【実施例1】反応容器に、13.0g (0.097モル)の1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、18.0g (0.097モル)の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよび50gの1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンを投入し、これを均一に攪拌しながら、40℃に加熱した。次いで、攪拌下、この系に10%-塩化白金酸のイソプロパノール溶液を系中の白金金属自体の含有量が40ppmとなるように滴下した。塩化白金酸の滴下と共に、この系が100℃まで発熱し、この系が増粘していることが観察された。その後、1,3-ビス(トリフルオロメチル)ベンゼンを留去して、2,800センチボイズの粘稠液体を得た。この粘稠液体を¹H-核磁気共鳴スペクトル分析(以下、NMR)および赤外線分光分析(以下、IR)により分析したところ、次の平均式で表されるポリシルエチレンシロキサンであることが確認された。また、このポリシルエチレンシロキサンを



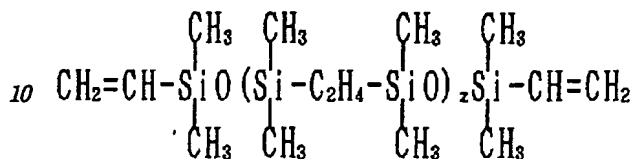
(式中、zは1以上の数である。)

【0029】【実施例3】反応容器に、13.0g (0.097モル)の1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、23.0g (0.077モル)の1,3-ビス(5-ヘキセニル)-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよび60gのトルエンを投入し、これを均一に攪拌しながら、40℃に加熱した。次いで、攪拌下、この系に10%-塩化白金酸のイソプロパノール溶液を系中の白金金属自体の含有量が40ppmとなるように滴下した。塩化白金酸の滴下と共に、この系が10

*C)により分析したところ、このポリシルエチレンシロキサンの重量平均分子量はポリジメチルシロキサン換算で32,000であり、そのピーク面積から求められたポリシルエチレンシロキサンの収率は95%であることが確認された。

【0026】

【化34】



(式中、zは1以上の数である。)

【0027】【実施例2】反応容器に、13.0g (0.097モル)の1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、21.0g (0.098モル)の1,3-ジアリル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよび60gのトルエンを投入し、これを均一に攪拌しながら、40℃に加熱した。次いで、攪拌下、この系に10%-塩化白金酸のイソプロパノール溶液を系中の白金金属自体の含有量が40ppmとなるように滴下した。塩化白金酸の滴下と共に、この系が100℃まで発熱し、この系が増粘していることが観察された。その後、トルエンを留去して粘稠液体を得た。この粘稠液体を¹H-NMRおよびIRにより分析したところ、次の平均式で示されるポリシルプロピレンシロキサンであることが確認された。また、このポリシルプロピレンシロキサンをGPCにより分析したところ、このポリシルプロピレンシロキサンの重量平均分子量は、ポリジメチルシロキサン換算で6,000であり、そのピーク面積から求められたポリシルプロピレンシロキサンの収率は91%であることが確認された。

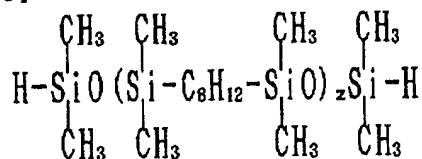
【0028】

【化35】

0℃まで発熱し、この系が増粘していることが確認された。その後、トルエンを留去して、粘稠液体を得た。この粘稠液体を¹H-NMRおよびIRにより分析したところ、次の平均式で表されるポリシルヘキセニレンシロキサンであることが確認された。また、このポリシルヘキセニレンシロキサンをGPCにより分析したところ、このポリシルヘキセニレンシロキサンの重量平均分子量は、ポリジメチルシロキサン換算で5,000であり、そのピーク面積から求められたポリシルヘキセニレンシロキサンの収率は95%であることが確認された。

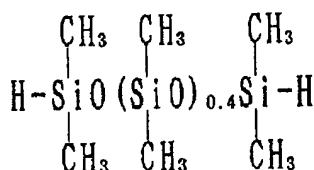
【0030】

【化36】

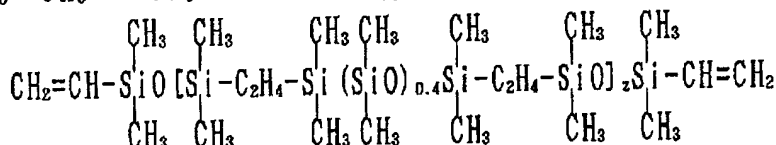
(式中、 z は1以上の数である。)

【0031】【実施例4】反応容器に、37.2 g (0.2モル)の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、50 gのトルエンおよび1 gの0.5%白金担持カーボン粉末を投入し、これを均一に攪拌しながら、50℃に加熱した。次いで、攪拌下、この系に32.7 g (0.2モル)の平均式:

【化37】

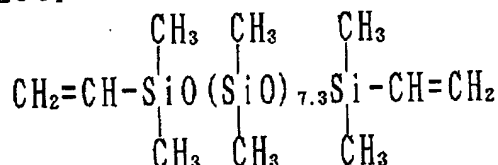


*20

(式中、 z は1以上の数である。)

【0033】【実施例5】反応容器に、73.7 gの平均式:

【化39】

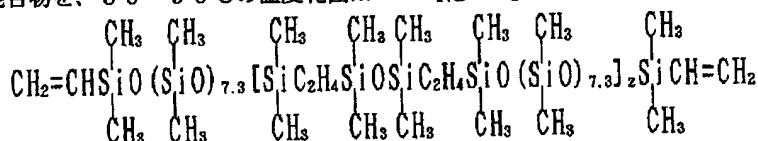


で表されるジオルガノシロキサン混合物、70 gのトルエンおよび1 gの0.5重量%の白金担持カーボン粉末を投入し、これを均一に攪拌しながら、50℃に加熱した。次いで、攪拌下、この系に13.4 g (0.1モル)の1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンと15 gのトルエンとの混合物を、50~90℃の温度範囲※

※でゆっくりと滴下した。この系を112℃で3時間加熱還流した。その後、冷却して、デカンテーションにより白金担持カーボン粉末を除去し、トルエンを留去して、粘稠液体を得た。この粘稠液体を¹H-NMRおよびIRにより分析したところ、次の平均式で表されるシルエチレンシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体の混合物であることが確認された。また、このシルエチレンシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体混合物をGPCにより分析したところ、この重量平均分子量は、ポリジメチルシロキサン換算で100,000であり、そのピーク面積から求められたシルエチレンシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体混合物の収率は94%であることが確認された。

【0034】

【化40】

(式中、 z は1以上の整数である。)

【0035】【実施例6】反応容器に、37.2 g (0.2モル)の1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、1.74 g (0.01モル)のビニルペンタメチルジシロキサン、26.8 g (0.2モル)の1,1,3,3-テトラメチルジシロキサンおよび70 gのトルエンを投入し、これを均一に

攪拌しながら、55℃まで加熱した。続いて、この系に1 gの0.5%白金担持カーボン粉末を投入し、これを均一に攪拌しながら、50~90℃の温度範囲で加熱した。次いで、この系を112℃で3時間加熱還流した。その後、冷却して、デカンテーションにより白金担持カーボン粉末を除去し、トルエンを留去して、粘稠液体を得た。この粘稠液体を¹H-NMRおよびIRにより分

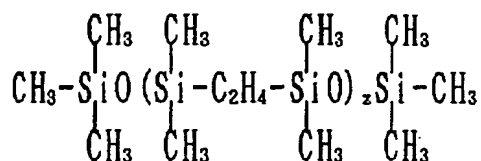
析したところ、次の平均式で表されるシルエチレンシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体の混合物であることが確認された。また、このシルエチレンシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体混合物をGPCにより分析したところ、この重量平均分子量は、ポリジメチルシロキサン換算で9,000であり、そのピーク面積から求められたシルエチレンシロキサン・ジメチルシロキサン共重合体混合物の収率は95%であることが確認された。

【0036】

【化41】

(9)

特開平7-82379



(式中、zは1以上の数である。)

【0037】

【発明の効果】本発明の製造方法は、解重合を伴わないで、収率よく、シラルキレンシロキサン単位を有する

10 有機ケイ素重合体を製造できるという特徴を有する。

THIS PAGE BLANK (USPTO)